

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-2439

⑤ Int. Cl.⁴

C 07 H 15/04

識別記号

庁内整理番号

D-7138-4C

⑭ 公告 昭和63年(1988)1月19日

発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶と製造方法

⑯ 特 願 昭56-19512

⑰ 公 開 昭57-134498

⑱ 出 願 昭56(1981)2月12日

⑲ 昭57(1982)8月19日

⑳ 発 明 者	平 尾 守	岡山県赤磐郡瀬戸町寺地938番地
㉑ 発 明 者	土 屋 裕 美	岡山県岡山市小山90番地の2
㉒ 発 明 者	三 宅 俊 雄	岡山県岡山市奉還町3丁目1番16号
㉓ 出 願 人	株式会社林原生物化学研究所	岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
審 査 官	水 野 昭 宣	

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

2 無水結晶マルチトールが融点146.5~147℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

3 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が、固形物当り65%以上のマルチトール純度を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

4 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

5 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が成形物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

6 マルチトール溶液から無水結晶マルチトールを晶出せしめ、これを採取することを特徴とする無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

7 マルチトール溶液のマルチトール純度が固形

物当り65%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

8 晶出温度が、0~95℃であることを特徴とする特許請求の範囲第6項または第7項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

9 マルチトール溶液に種晶を共存せしめることを特徴とする特許請求の範囲第6項、第7項または第8項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶とその製造方法に関する。

本発明でいう無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶とは、実質的に非吸湿性または難吸湿性の結晶マルチトールであればよく、それが高純度の無水結晶マルチトールであつても、また、無水結晶マルチトール以外にソルビトール、マルトリイトール、マルトテトライトールなどの糖アルコールを含有する含蜜結晶であつてもよい。

マルチトールは、マルトースを還元して製造される糖アルコールであつて、三橋正和等の特公昭47-13699号公報などに記載されているように、その甘味の質は砂糖に近い上品な甘味で、甘味度は砂糖の約75%である。また、消化管内で消化吸

収されにくく、口内細菌によつて発酵されにくいことから、低カロリー食品、ダイエット食品、低齲蝕性食品、健康食品などの甘味源として糖尿病患者、肥満者、成人病や虫歯を気にしている人々に利用されている。

しかしながら、従来マルチトールは、その乾燥固体がきわめて吸湿、潮解しやすく、粉末状にならないので、通常は水溶液状態でしか取り扱えず、その用途はきわめて制限されている。

また、マルチトールを、仮に180~190℃に煮詰めて実質的無水の非晶体キャンデーを得たとしても、乾燥剤共存下で防湿容器に封入しておかなければならない程吸湿性、潮解性が強く、その取り扱いには困難を極めている。

この点について、エム・ジェー・ウオルフロム (M.J. Wolfrom) 等は、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)」第62巻、第2553~2555頁 (1940年) の中で、「マルチトールは非晶質、白色、吸湿性固体の形状でしか得られなかつた。」と報告し、また、ジェー・イー・ホッジ (J.E. Hodge) 等は、「シリアル・サイエンス・トゥデイ (Cereal Science Today)」第17巻、第7号、第180~188頁 (1972年) の中で「著者等は、まだマルチトールの非吸湿性固体を得ていない。マルチトールは吸湿性エタノール複合物として結晶化できた。」と報告している。

このように、従来、マルチトールは強い吸湿性の固体でしか知られていなかった。

近年、この強い吸湿性をなんとかして少しでも和らげ粉末状マルチトールを製造しようとする多くの試みが発表されている。

例えば、上野国男等の特開昭49-477号公報、日高義雄等の特開昭49-87619号公報では、マルチトールの水溶液に食用糊料などの親水性高分子化合物を添加し、乾燥処理して粉末状マルチトールにする方法が示されており、また、久野和昭等の特開昭50-59312号公報では、マルチトール含有物質に少量の単糖類または単糖アルコール類の一種以上を添加し、無水の熔融状態としたものを冷却、防湿した塔内で噴霧造粒して粉末状マルチトールにする方法が示され、また、平岩節等の特開昭49-110620号公報、平岩節等の特開昭50-

24206号公報、小山田孝一等の特開昭50-25514号公報、平岩節の特開昭51-32745号公報、特開昭51-106766号公報、特開昭51-113813号公報、特開昭51-128441号公報、特開昭52-47928号公報

5 などでは、固体マルチトールを乾燥雰囲気中で粉末化し、その表面にマルチトール以外の可食性粉末を付着被覆させて粉末状マルチトールを製造する方法が示され、また、金枝純等による特開昭50-29510号公報では、マルチトール含有粉末をマルチトールが難溶性の溶媒で濡らした後、マルチトール以外の糖質の微粉末と共に混合しながら乾燥することによりマルチトール含有粉末の粒子表面にマルチトール以外の糖質を付着固定させてマルチトール含有粉末の固結を防止する方法が示されている。

15 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 11000 11005 11010 11015 11020 11025 11030 11035 11040 11045 11050 11055 11060 1106

し、同様に処理して再結晶化させ、より高純度の結晶を採取し、この結晶の理化学的性質を調べたところ、従来全く知られていない非吸湿性の無水結晶マルチトールであることを見だし、本発明を完成した。

以下、本発明の無水結晶マルチトールの諸性質について述べる。

(1) 元素分析

測定値 C=41.9 % H=7.1 % O=51.0 %

理論値 C=41.86% H=7.03% O=51.11% 10

(分子式: $C_{12}H_{24}O_{11}$)

(2) 分子量

344.3

(3) 融点

146.5~147.0°C

(4) 比旋光度

$[\alpha]_D^{20} +106.5^\circ$ (水 1 cc中に0.1 gを含む。)

(5) 紫外外部吸収

水溶液にして測定すると特徴ある吸収は示さない。

(6) 赤外線吸収スペクトル

(a) 無水結晶マルチトールの赤外線吸収スペクトル

無水結晶マルチトールの粉末 5 mgと乾燥 KBr220mgを攪拌、混合して透明なタブレット (厚さ約0.6mm) を作製し、赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第1図に示す。

(b) 無水非晶質マルチトールの赤外線吸収スペクトル

無水結晶マルチトール 3 mgとKBr220mgを熱水に完全に溶解し、次いで、加熱乾燥して非晶質無水物にした後、透明なタブレット (厚さ約0.8mm) を作製して赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第2図に示す。

(7) 溶解度

25°Cで水100 gに対し、無水結晶マルチトールは165 g溶ける。

(8) 溶解熱

15°Cで水190moleに、無水結晶マルチトール 1moleを溶解させる時、5.5Kcalの吸熱を示す。

(9) 物性、物質の色

無色透明な結晶である。微結晶は白色粉末状で甘味を有し、臭はない。吸湿性はなく、潮解しない。また、130°C、2時間の条件で乾燥減

量を測定すると0.5%以下である。

マルチトール水溶液から晶出中の結晶例を顕微鏡写真で第3図、第4図に示す。なお、水溶液は中性ないし微酸性を示す。

5 (10) 薬剤に対する溶解性

水、0.1N-NaOH、0.1N-HClに易溶。

メタノール、エタノールに難溶。

クロロホルム、酢酸エチルに不溶。

(11) 呈色反応

アントロン-硫酸反応で緑色を呈する。フェーリング氏液還元反応は陰性。ヨード反応は陰性。

(12) 構成糖

(a) 1N-硫酸で加水分解して得られる糖をペーパークロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーで分析すると、D-グルコースとD-ソルビトールとの等モルずつからなっている。

(b) 完全メチル化後、加水分解して得られる糖をガスクロマトグラフィーで分析すると、2, 3, 4, 6-テトラ-O-メチル-D-グルコースと1, 2, 3, 5, 6-ペンタ-O-メチル-D-ソルビトールとの等モルずつからなっている。

(c) 比旋光度が $[\alpha]_D^{20} +106.5^\circ$ と高い値を示すこと、および赤外線吸収スペクトルが840cm⁻¹附近に吸収を示すことから、α-結合をしている。

(d) 本結晶を、現在市販されているマルチトール水溶液 (試薬特級) を標準品としてペーパークロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーで分析すると単一スポット、単一ピークを示し、かつ標準マルチトールと同一の位置に検出される。

(13) X線解析

40°Cにおけるマルチトール過飽和水溶液 (濃度75%) から晶出した単結晶をX線解析したところ、本結晶は、斜方晶系で空間群がP2₁2₁2₁であり、格子定数が a = 8.166 Å、b = 12.721 Å、c = 13.629 Åであつた。

なお、本結晶の立体ORTEP図を第5図に示す。

以上の事実から本発明の結晶は、β-マルト-

ス・モノハイドレイト結晶の場合とは違つて、含水結晶ではなく、また報告されているエタノール複合物でもなく、従来全く知られていない非吸湿性の無水結晶マルチトールであると判断される。

以下、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶の製造方法について述べる。

本発明で使用する晶出用マルチトール溶液は、マルチトールの過飽和溶液であつて無水結晶マルチトールが析出すればよく、マルチトールの製造方法は問わない。通常、過飽和度が1.05~1.5程度で、具体的に述べれば、純度65%以上のマルチトールを望ましくは濃度約65~95%水溶液とし、その溶液濃度は溶液が凍結せず、また製造工程上熱損失の比較的少ない0~95℃の範囲が望ましい。溶液の過飽和度、粘度を調整するために、例えば、メタノール、エタノール、アセトンなどを共存させることも自由である。また、晶出方法は、通常40~95℃の比較的高温の過飽和マルチトール溶液を助晶缶にとり、これに種晶を望ましくは、0.1~20%共存せしめて、ゆつくり攪拌しつつ徐冷し、晶出を促がしてマスクットにすればよい。

このように、本発明の無水結晶マルチトールは、過飽和マルチトール溶液に高純度無水結晶マルチトールまたは比較的低純度の無水結晶マルチトール含有含蜜結晶を種晶として加えることにより容易に晶出させることができる。

晶出したマスクットから無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を製造する方法は、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶が採取できればよく、例えば含蜜方法、ブロック粉碎方法、流動造粒方法、噴霧乾燥方法などの公知方法を利用すればよい。例えば、分蜜方法は通常マスクットをバスケット型遠心分離機にかけ、無水結晶マルチトールと蜜とを分離する方法で、必要により、該結晶に少量の冷水をスプレーして洗浄することも容易であり、より高純度の非吸湿性無水結晶マルチトールを製造するのに好適である。他の三つの方法は、蜜を分離しないので得られる含蜜結晶にマルチトール純度の向上は見られないが製品収量の多い特長を有している。従つて、本製品の場合には、通常、無水結晶マルチトール以外に蜜成分として澱粉糖由来の糖

アルコール、例えばソルビトール、マルトトリトール、マルトテトライトールなどが含まれる噴霧乾燥の場合には、通常、濃度70~85%、晶出率25~60%程度のマスクットを高圧ポンプでノズルから噴霧し、結晶粉末が溶融しない温度、例えば60~100℃の熱風で乾燥し、次いで30~60℃の温風で約1~20時間熱成すれば非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。また、ブロック粉碎方法は、通常、水分5~15%、晶出率10~60%程度のマスクットを0.5~5日間静置して全体をブロック状に晶出固化させ、これを粉砕または切削などの方法によつて破砕し乾燥すれば、非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。

また、マルチトール水溶液を常法に従い水分5%未満に加熱濃縮して溶融状態とした過飽和マルチトール溶液とし、この過飽和マルチトール溶液に種晶をマルチトールの融点以下の温度で混捏し、これを各種の形状、例えば粉体、顆粒、棒状、板状、立方体などに成形して非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶を得ることも自由にできる。

このようにして得られる高純度無水結晶マルチトールおよび無水結晶マルチトール含有含蜜結晶は、そのマルチトールの純度によつてその非吸湿性は多少変動するが、実質的に非吸湿性であり、流動性であり、粘着、固着の懸念もなく砂糖と同様に取り扱えるので、例えば飲食物、化粧品、医薬品、成形物、その他化学原料など各種用途に自由に利用できる。

また、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶は、その純度の違いにより、融点、比旋光度などの理化学的性質が変化する。このうち融点は、マルチトールの純度が低下するにともなつて低下し、融解温度の幅も広がる。例えば、純度85.2%の無水結晶マルチトール含有含蜜結晶の融点は120~127℃である。

従つて、その必要性によりマルチトール純度を適宜選択して利用すればよい。また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、舌にのせると、砂糖の場合とは違つて多量の溶解熱をうばつて容易に溶解するので、清涼感のある上品な甘味を呈し、甘味料として好適である。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含

有する含蜜結晶粉末は、水に対して溶解度、溶解速度が大きいにもかかわらず、実質的に非吸湿性粉末であるので、後に述べる粉末状即席飲食物などへの甘味付に特に好都合である。従つて、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を使用することにより、従来マルチトールを使用しては製造不可能、またはきわめて困難であるとされていた例えば、粉末甘味料、固形甘味料、フオンダント、チョコレート、チューインガム、即席ジュース、即席スープ、顆粒、錠剤などの製造がきわめて容易に工業的に製造できることとなつたのである。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、非吸湿性であつて固結しないことから流動性がよく、その包装、輸送、貯蔵などの管理に要する物的、人的経費が削減できるので、その利益は計り知れないものがある。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、水にきわめてよく溶け、従来水溶液で使用されていた場合と同様に、マルチトール本来の性質、例えば甘味性、ボディ付与性、照り付与性、保湿性、粘性、耐熱性、耐酸性、難発酵性、難消化性、非蝕蝕性などの性質も兼備しているので、これら性質を利用した飲食物、化粧品、医薬品などを製造することも自由である。

以下に、本発明をより詳細に説明する。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、そのまま甘味付のための調味料として使用することができる。必要ならば、例えば、粉飴、ブドウ糖、マルトース、異性化糖、砂糖、蜂蜜、メープルシュガー、ソルビトール、ジヒドロカルコン、ステビオシド、 α -グリコシルステビオシド、ラカンカ甘味物、グリチルリチン、L-アスパラチル-L-フェニルアラニンメチルエステル、サツカリン、グリシン、アラニンなどのような他の甘味料の一種または二種以上の適量と混合して使用してもよく、またデキストリン、澱粉、乳糖などのような増量剤と混合して使用することもできる。また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶甘味料のうち粉末品は、そのまま、または必要に応じて増量剤、賦形剤、結合剤などと混合して顆粒、球状、錠剤、棒状、板状、立方体などに成形して

使用することも自由である。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、マルチトールと同様に、消化吸收されにくいから、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶で甘味付された飲食物のカロリーを低下させることができる。従つて、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、糖尿病者、肥満者などのカロリー制限している人のための低カロリー甘味料として、また低カロリー飲食物、例えば美容食、健康食、ダイエット食への甘味付に利用できるのである。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、マルチトールと同様に虫菌誘発菌などによつて発酵されにくいことなどより、虫菌を起しにくい甘味料としても利用できる。例えば、チューインガム、チョコレート、ビスケット、クッキー、キャラメル、キャンデーなどの菓子類、コーラ、サイダー、ジュース、コーヒー、乳酸菌飲料などの飲料水類などにおける低蝕蝕性飲食物の甘味付に好適である。また、うがい水や練菌みがきなどの虫菌を予防する化粧品や医薬などへの甘味付にも好適である。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶の甘味は、酸味、塩から味、渋味、旨味、苦味などの他の呈味を有する各種の物質とよく調和し、耐酸性、耐熱性も大きいので今まで述べた特殊な場合だけでなく、普通一般の飲食物の甘味付、呈味改良に、また品質改良などに自由に利用できる。

例えば、醤油、粉末醤油、味噌、粉末味噌、もろみ、ひしお、フリカケ、マヨネーズ、ドレッシング、食酢、三杯酢、粉末すし酢、中華の素、天つゆ、麵つゆ、ソース、ケチャップ、焼肉のタレ、カレールウ、シチューの素、スープの素、ダシの素、複合調味料、みりん、新みりん、テーブルシュガー、コーヒーシュガー、など各種調味料として自由に使用できる。

また、例えば、せんべい、あられ、おこし、餅類、まんじゅう、ういろう、あん類、羊羹、水羊羹、錦玉、ゼリー、カステラ、飴玉などの各種和菓子、パン、ビスケット、クラッカー、クッキー、パイ、プリン、バタークリーム、カスタードクリーム、シュークリーム、ワッフル、スポンジ

ケーキ、ドーナツ、チョコレート、チューインガム、キャラメル、キャンデーなどの各種洋菓子、アイスクリーム、シャーベットなどの氷菓、果実のシロップ漬、氷蜜などのシロップ類、フラワーペースト、ピーナツペースト、フルーツペーストなどのペースト類、ジャム、マーマレード、シロップ漬、糖菓などの果実、野菜の加工食品類、パン類、麺類、米飯類、人造肉などの穀類加工食品類、福神漬、べつたら漬、千枚漬、らつきよう漬などの漬物類、たくあん漬の素、白菜漬の素などの漬物の素類、ハム、ソーセージなどの畜肉製品類、魚肉ハム、魚肉ソーセージ、カマボコ、チクワ、天ぷらなどの魚肉製品、ウニ、イカの塩辛、酢コンブ、さきすめ、ふぐのみりん干しなどの各種珍味類、のり、山菜、するめ、小魚、貝などで製造されるつくだ煮類、煮豆、ポテトサラダ、コンブ巻などのそう菜食品、乳製品、魚肉、畜肉、果実、野菜のビン詰、缶詰類、合成酒、果実酒、洋酒などの酒類、コーヒー、ココア、ジュース、炭酸飲料、乳酸飲料、乳酸菌飲料などの清涼飲料水、プリンミックス、ホットケーキミックスなどのプレミックス粉類、即席ジュース、即席コーヒー、即席しるこ、即席スープなどの即席飲食品などの各種飲食物への甘味料として、また、呈味改良剤、品質改良剤などとして自由に利用できる。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、非吸湿性で、流動性が良好なことから、例えば、チューインガム、酢コンブなどの場合に、これら表面を被覆するなどにより、内容物表面と包装紙との付着防止、すべり改良剤などとしても有利に利用できる。

また、家畜、家禽、その他蜜蜂、蚕、魚などの飼育動物のために飼料、餌料などの嗜好性を向上させる目的で使用することもできる。その他、タバコ、練歯みがき、口紅、リップクリーム、内服薬、トローチ、肝油ドロップ、口中清涼剤、口中香錠、うがい薬など各種固形状、ペースト状、液状などで嗜好物、化粧品、医薬品などへの呈味改良剤、矯味剤として、さらには品質改良剤などとして自由に利用できる。

また、本発明の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶に少量の水をスプレーするか、またはマルチトール水溶液の少量をスプレー

してわずかにしめさせた後、低圧圧縮成形することにより、グラニュー糖から製造した成形砂糖同様に各種形状、例えばサイコロ状、魚、花等に自由に成形できるのでコーヒー、紅茶などの好適な成形甘味料が容易に製造できる。この際、例えば、 α -グリコシルステビオシド、サツカリン、砂糖、L-アスパラチル-L-フェニルアラニンメチルエステルなどを含有せしめて増甘することも、赤や緑などの食用色素で着色することも、さらに、コーヒーフレーバー、オレンジフレーバー、ブランドーフレーバーなどのフレーバー類を含有せしめて成形することも自由である。また、フレーバー類での着香に当って、予じめフレーバー類とシクロデキストリンとの包摂化合物にして使用することも自由である。

また、高純度無水結晶マルチトールは、砂糖と同様に巨大結晶の採取が容易にできるので、氷砂糖、コーヒーシュガーなどのような透明ないし半透明の非吸湿性甘味料としても利用することもできる。

更に、本発明の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶粉末に、例えばビタミン剤、抗生物質、乳酸菌などを混合して各種形状に成形、例えば顆粒成形機にかけて顆粒に、打錠機にかけて錠剤にし、各種用途に使用することも自由である。

以上述べたような飲食物、嗜好物、飼料、餌料、化粧品、医薬品、成形物などに、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を含有せしめる方法は、その製品が完成するまでの工程に含有せしめればよく、例えば混和、混捏、溶解、融解、浸漬、浸透、散布、塗布、被覆、噴霧、注入、晶出、固化などの公知の方法が適宜選ばれる。

更に本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、水分含量が比較的になく、または実質的に無水であり、また完全無水にすることも軽く熱風乾燥するだけで達成できるので、非水系での化学反应用糖アルコールとして好都合である。従って、マルチトール結晶から非水系での公知の反応によりきわめて容易に、例えばエーテル誘導体、エステル誘導体などが製造できることになった。これら誘導体は、例えば界面活性剤、乳化剤などとして有利に利用できる。

以下、本発明の実施例を述べるとともに、無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶を用いた誘導体にかかる参考例を述べる。

実施例 1

無水結晶マルチトールの種晶の製造

馬鈴薯澱粉 1 重量部と水 10 重量部との懸濁液に市販の細菌液化型 α -アミラーゼを加え 90°C に加熱糊化し、直ちに 130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 0.5 の液化液を得た。この澱粉液化液を 55°C まで急冷してシユードモナス・アミロデラモサ (Pseudomonas amyloderamosa) ATCC21262 の培養液から調製したイソアミラーゼ (EC3.2.1.68) を澱粉 g 当り 100 単位と、大豆由来の β -アミラーゼ (EC3.2.1.2) (長瀬産業㈱製、商品名 #1500) を同じく 50 単位とを加え pH 5.0 に保って 40 時間糖化し、糖組成がグルコース 0.4%、マルトース 92.5%、マルトトリオース 5.0%、マルトテトラオース以上のデキストリン 2.1% からなるマルトース高含有糖化液を得、これを活性炭で脱色し、イオン交換樹脂で脱塩精製した。本マルトース溶液を濃度 75% に濃縮した後、助晶缶にとり、 β -マルトース・モノハイドレート結晶の粉末種晶 1% を加え 40°C とし、ゆつくり攪拌しつつ、徐冷して、2 日間を要して 30°C まで下げ、バスケット型遠心機で分蜜し、結晶を少量の水でスプレーし洗浄して純度 99.0% の高純度結晶マルトースを得た。本マルトースを 50% 水溶液にし、オートクレーブに入れ、触媒としてラネーニッケル 10% を添加し、攪拌しながら温度を 90~125°C に上げ、水素圧を 20~100 kg/cm² に上げて水素化を完了させた後、ラネーニッケルを除去し、常法に従って活性炭、イオン交換樹脂で精製して純度 98.5% の高純度マルチトールを得た。本マルチトール溶液を減圧濃縮して、濃度 75% にしたマルチトール水溶液の一部を軟質ガラスビンに入れ、30~5°C に約 6 ヶ月間保つたところその内壁に無水結晶マルチトールが析出した。

この結晶を、前記高純度マルチトールの濃度 80% 水溶液に種晶として加え、ゆつくり攪拌しながら助晶し、得られたマスキットをバスケット型遠心分離機で分蜜し、結晶に少量の水をスプレーして洗浄し純度 99.8% の高純度無水結晶マルチトールを採取した。

このようにして得た無水結晶マルチトールは融

点が 146.5~147°C であり、溶解度が水 100 g に対し、25°C で 165 g であった。また室内に放置しても吸湿性は示さなかった。

この無水結晶マルチトールは、種晶として有利に用いることができる。

実施例 2

無水結晶マルチトールの製造

馬鈴薯澱粉 1 重量部と水 10 重量部との懸濁液に、市販の細菌液化型 α -アミラーゼを加え、90°C に加熱糊化し、直ちに 130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 0.5 の液化液を得た。この澱粉液化液を 50°C まで急冷し、エツシエリヒア・インターメディア (Escherichia intermedia) ATCC21073 の培養液から調製したブルナーゼ (EC3.2.1.41) を澱粉 g 当り 50 単位と、大豆由来の β -アミラーゼ (長瀬産業㈱製、商品名 #1500) を同じく 30 単位とを加え、pH 6.0 に保って 46 時間糖化し、糖化液を活性炭で脱色し、イオン交換樹脂で脱塩したのち濃縮し、糖組成がグルコース 0.4%、マルトース 92.5%、マルトトリオース 4.8%、マルトテトラオース以上のデキストリン 2.3% からなるマルトース溶液を原料澱粉に対して収率 (固形物当り) 約 97% で得た。

本マルトース溶液を濃度 50% にし、これに触媒としてラネーニッケル 10% を添加し、攪拌しながら温度を 90~125°C に上げ、水素圧を 20~100 kg/cm² に上げて水素化を完了させた後、ラネーニッケルを除去し、常法に従って活性炭、イオン交換樹脂で精製して、組成がソルビトール 0.8%、マルチトール 92.2%、マルトトリイトール 4.6%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 2.4% からなるマルチトール溶液を原料澱粉に対して収率約 92% で得た。

本マルチトール溶液を濃度 80% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトールの粉末種晶 1% を加えて 50°C とし、ゆつくり攪拌しつつ徐冷して、3 日間を要して 20°C まで下げ、バスケット型遠心分離機で分蜜し、結晶を少量の水でスプレーし、洗浄して結晶を採取した。純度 99.2% の無水結晶マルチトールを原料澱粉に対して収率約 46% で得た。

本品の融点は、145.5~147°C であった。

本品は、純度が高く吸湿性を全く示さず、工業試薬ばかりでなく、各種飲食物、化粧品、医薬品

などの甘味料、呈味改良剤、矯味剤、品質改良剤などとして、さらには化学原料としても有利に利用できる。

実施例 3

無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末の製造
コーンスターチ 3 重量部と水 10 重量部との懸濁液に、市販の細菌液化型 α -アミラーゼを加え、90°C に加熱糊化した後、130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 3 の液化液とし、この澱粉液化液を 55°C に急冷してシユードモナス・アミロデラモサ (*Pseudomonas amyloclavata*) ATCC 21262 の培養液から調製したイソアミラーゼ (EC 3.2.1.68) を澱粉 ϑ 当り 100 単位と、大豆由来の β -アミラーゼを同じく 30 単位とを加え、pH 5.0 に保って 36 時間糖化し、実施例 2 と同様に精製して糖組成がグルコース 2.6%、マルトース 85.4%、マルトトリオース 7.4%、マルトテトラオース以上のデキストリン 4.6% からなるマルトース溶液を得、次いで実施例 2 と同様に水素化し、精製して、ソルビトール 3.6%、マルチトール 85.0%、マルトトリイトール 6.8%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 4.6% からなるマルチトール溶液を濃度 88% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトールの粉末結晶 2% を加えて 50°C とし、ゆつくり攪拌しながら 2 時間保った後、バットにとり、20°C で 4 日間静止して晶出固化させ、次いで切削型粉碎機で粉碎し、乾燥して無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末を収率 90% で得た。本品の融点は、120~127°C であった。本品は、実質的に吸湿性を示さず、取り扱いが容易であり、各種飲食物、化粧品、医薬品などの甘味料、呈味改良剤、矯味剤、品質改良剤などとして有利に使用できる。

実施例 4

無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末の製造
実施例 2 の方法で製造したマルチトール溶液を 80% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 2% を加えて、50°C からゆつくり攪拌しつつ徐冷し、晶出率 35% のマスクットを得た。高圧ポンプにて 150 kg/cm² の圧にて 1.5 mm 口径ノズルより乾燥塔上より噴霧した。これと同時に、85°C の熱風を乾燥塔の上部より送風して底部に設けた移送金網コンベア上に捕集し、コンベアの下より 40°C の温風を送りつつ移動

金網コンベア上に捕集した結晶粉末を乾燥塔外に徐々に移動させ、40 分を要して取出した。この取出した結晶粉末を熟成塔に充填して 10 時間熟成させ、結晶化と乾燥を完了させ、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末を収率 92% で得た。

本品は、吸湿性がなく、取り扱いが容易で甘味料などの飲食物としてばかりではなく、各種化学工業原料としても有利に使用できる。

実施例 5

フオンダントの製造

コーンスターチ 5 重量部と水 10 重量部との懸濁液を実施例 3 の方法で DE 5 の澱粉液化液とし、これを 55°C に急冷し、澱粉 ϑ 当りイソアミラーゼ 70 単位と β -アミラーゼ 10 単位を加え、pH 5.0 に保って 36 時間糖化し、実施例 2 と同様に精製して糖組成がグルコース 0.9% マルトース 77.6%、マルトトリオース 12.5%、マルトテトラオース以上のデキストリン 9.0% からなるマルトース溶液を得、次いで、実施例 2 と同様に水素化し、精製してソルビトール 1.4%、マルチトール 77.3%、マルトトリイトール 12.3%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 9.0% からなるマルチトール溶液を濃度 85% に濃縮した後、助晶缶にとり、種晶 1% を加えて激しく攪拌しながら室温まで冷却し、次いで実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトールを混合攪拌したフオンダントを得た。

本品は、白色のペースト状で、口当たりもなめらかであり、上品な甘味を有し、各種製菓材料として有利に使用できる。

実施例 6

甘味料の製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 1 重量部に α -グリコシルステビオシド (商品名「 α -G スイート」東洋製糖製) 0.05 重量部を均一に混合して得た粉末甘味料は、甘味の質がすぐれ、砂糖の約 2 倍の甘味を有し、カロリーは砂糖の約 1/20 に低下した。本甘味料は、低カロリー甘味料として、カロリーの摂取を制限している人、例えば肥満者、糖尿病患者などのための低カロリー飲食物などに対する甘味付に好適である。

また、本甘味料は、虫歯誘発菌によつて酸の生成もなく、不溶性グルカンの生成もないことによ

り、虫歯を抑制する飲食物などに対する甘味付にも好適である。

実施例 7

固形甘味料の製造

実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 1 重量部に、サツカリン 0.01 重量部を均一に混合し、これにマルチトール水溶液を少量スプレーしてしめらせ、角砂糖用成形器に入れ低圧で加圧成形した後、これを型抜きしてサイコロ状に成形した固形甘味料を得た。

本品は、砂糖の約 2 倍の甘味を有する白色の甘味料で、物理的強度も充分にあり、吸湿性がなく、冷水には容易に溶ける性質を有する。

また、本品は、実質的に低カロリー甘味料、非蝕蝕性甘味料と言える。

実施例 8

クリームウエフアースの製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 2000 重量部、ショートニング 1000 重量部、レシチン 1 重量部、レモンオイル 1 重量部、バニラオイル 1 重量部を常法により配合して得たクリームを加温して 40~45℃ に保ちウエフアースに挟んでクリームウエフアースを製造した。

実施例 9

カスタードクリームの製造

コーンスターチ 500 重量部、実施例 4 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 500 重量部、マルトース 400 重量部および食塩 5 重量部を、篩を通して充分に混合し、鶏卵 1400 重量部を加えて攪拌し、これに沸騰した牛乳 5000 重量部を徐々に加え、さらに、これをとろ火にかけて攪拌を続け、コーンスターチが完全に糊化して全体が半透明になったときに火を止め、これを冷却して少量のバニラ香料を加えることによりカスタードクリームを製造した。

本品は、なめらかで光沢を有し、甘味が強すぎずに美味である。

実施例 10

チョコレート製造

カカオペースト 40 重量部、カカオバター 10 重量部、実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 50 重量部を混合してレフアイナーに通して粒度を下げた後、コンチェに入れて 50℃ で 2 昼夜練り上げる。この間にレシチン 0.5 重量部を添加して充

分に分散させた。

次いで、温度調節機で 31℃ に調節し、バターの固まる直前に型に流し込み、震動機でアフ抜きを行なった後、10℃ の冷却トンネルを 20 分間で通過させて固化させた。これを型抜きして包装し製品を得た。

本品は、吸湿性がなく、色、光沢共に良く、内部組織も良好であり、口中でなめらかに溶け、上品な甘味とまろやかな風味を有する。また、本品は、低カロリー、低蝕蝕性チョコレートとして有用である。

実施例 11

玉入りチョコレートの製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 95 重量部、水飴 5 重量部、水少量を攪拌混合して流動性をもたせ、これに少量の香料、色素を配合した後、澱粉型にデボジターで充填して半固化させ、澱粉を篩分けして玉入りチョコレートのセンターとした。

このセンターに、実施例 10 の方法で製造した固化前のチョコレートをコーティングし、冷却固化して包装し製品とした。

実施例 12

チューインガムの製造

ガムベース 25 重量部および実施例 5 の方法で得たフオンダント 40 重量部とを、60℃ でミキサーにより混練し、次いで、実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 30 重量部、リン酸カルシウム 1.5 重量部および L-メントール β -シクロデキストリン包接化合物 0.1 重量部を混合し、最後に調味料少量を混合して充分に混練し、ロール加工、裁断して製品を得た。

本品は、非蝕蝕性チューインガムとして好適である。

35 実施例 13

粉末ジュースの製造

噴霧乾燥により製造したオレンジ果汁粉末 33 重量部に対し、実施例 4 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 60 重量部、無水クエン酸 0.65 重量部、リンゴ酸 0.1 重量部、アスコルビン酸 0.1 重量部、クエン酸ソーダ 0.1 重量部、粉末香料 0.6 重量部、ブルラン 0.5 重量部をよく混合攪拌し、これを流動層造粒機に仕込み、排風温度 40℃、風量毎分 150 m^3 とし、これに実施例 3 の方法

で得た濃度50%のマルチトール液をコーティング液またはバインダーとして毎分100mlの割合でスプレーし、30分間造粒することにより粉末ジュースを製造した。

本品は、果汁含有率30%の粉末ジュースである。また、本品は、異味、異臭がなく、吸湿固結も起さず長期に安定であった。

実施例 14

即席コーンポタージュスープの製造

α -化コーン粉末30重量部、 α -化小麦粉5重量部、 α -化ポテトスターチ4重量部、 α -化ワキシコーンスターチ12重量部、実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末8重量部、グルタミン酸ナトリウム5重量部、食塩8.5重量部、脱脂粉乳7重量部、オニオンパウダー0.5重量部を磨砕してよく混合した後、これにソルビタン脂肪酸エステル0.5重量部と植物性硬化油9重量部とを加熱融解したものを添加して混合し、さらに乳糖10重量部を加えて混合し、これを実施例13と同様に流動層造粒機に仕込んで少量の水をスプレーし、造粒した後、70°Cの熱風で乾燥し、篩別して即席コーンポタージュスープを製造した。

本品は、熱湯を注げば、容易に溶解、分散し、風味の優れたスープとなる。

実施例 15

ういろうの素の製造

米粉90重量部に、コーンスターチ20重量部、実施例4の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末120重量部、ブルラン4重量部を均一に混合してういろうの素を製造した。

ういろうの素200gと抹茶粉末1gとに水を加えてよく混練した後、これを容器に入れて60分間蒸して抹茶ういろうを製造した。

本品は、照り、口当りも良好で、風味もよかった。また、澱粉の老化も抑制され、長期間安定であった。

実施例 16

べつたら漬の素の製造

実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末4重量部、甘草製剤0.05重量部、リンゴ酸0.008重量部、グルタミン酸ナトリウム0.07重量部、ソルビン酸カリウム0.03重量部およびブルラン0.2重量部を均一に混合してべつたら

漬の素を製造した。

大根30kgを常法に従って食塩により下漬し、といて砂糖で中漬したものを、本べつたら漬の素1kgで調製した調味液に漬けてべつたら漬を製造した。

本品は、色、艶、香気共に良好で、適度の甘味を有し歯切れもよかった。

また、本品は酸敗しにくく長期間安定であった。

実施例 17

錠剤の製造

アスピリン50重量部に実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末14重量部コーンスターチ4重量部を十分に混合した後、常法に従って打錠機により打錠して厚さ5.25mm、1錠680mgの錠剤を製造した。

本品は、吸湿性がなく、物理的強度も充分にあり、しかも水中での崩壊はきわめて良好である。

参考例 1

マルチトールポリエーテルの製造

実施例2の方法で得た無水結晶マルチトール3重量部に対し触媒としてピリジン0.2重量部を使用し、反応器に入れた。反応器を90~100°Cに保ちながらジメチルスルホキシド3重量部を加えた後、酸化プロピレンをポンプで吹き込んだ。酸化プロピレン約5重量部が反応した時点で反応を止めた。ついで窒素気流中、120°C、約10~20mmHg減圧下で溶媒と未反応の酸化プロピレンを除去した。これを約60°Cまで冷却し、攪拌下、濃塩酸を徐々に加えて、さらにベンゼン約5重量部を加えて塩を析出させ、吸引濾過してこれを除いた。濾液からベンゼン、水、塩酸を留去し、約8重量部のマルチトールポリエーテルの粘稠な液を得た。

本品は、界面活性作用が良好であり、一般の界面活性剤としてはもとより、乳化剤、増粘剤、保湿剤などとして広範な用途を有している。さらに、本品は、イソシアネート類と反応させて得られるポリウレタン樹脂の原料として有利に使用できる。

参考例 2

マルチトール脂肪酸エステルの製造

実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末2重量部をジメチルホルムアミド7重量部に溶解し、これにパルミチン酸メチルエ

21

ステル0.6重量部と炭酸カリウム0.04重量部とを混合した。この溶液を100~200mmHgの減圧下、約80~100°Cでよく攪拌しながら一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を減圧下で除去し、残溜物をアセトンそれぞれ3重量部を用いて2回温浸した。侵出液を濃縮した後、ベンゼン、石油エーテルで洗浄し、得られた粘度の高い油状物を再度アセトン3重量部で温浸した。侵出液を氷冷下に静置し、析出した沈殿をアセトンで処理、乾燥させ、マルチトールモノパルミチン酸エステル0.6重量部を得た。

本品は、界面活性作用が良好であり、洗剤とし

22

てはもとより食品用乳化剤としても有利に使用できる。

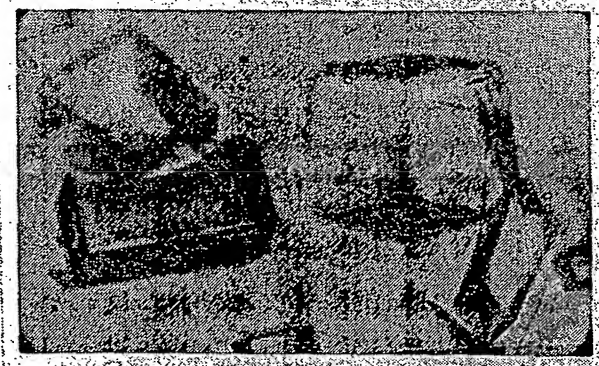
図面の簡単な説明

第1図は、無水結晶マルチトールの赤外線吸収スペクトルを示す。第2図は、無水非晶質マルチトールの赤外線吸収スペクトルを示す。第3図は、顕微鏡で150倍に拡大した無水結晶マルチトールの形状の一例を示す写真である。第4図は、顕微鏡で600倍に拡大した無水結晶マルチトールの形状の一例を示す写真である。第5図は、無水結晶マルチトールの立体ORTEP図である。

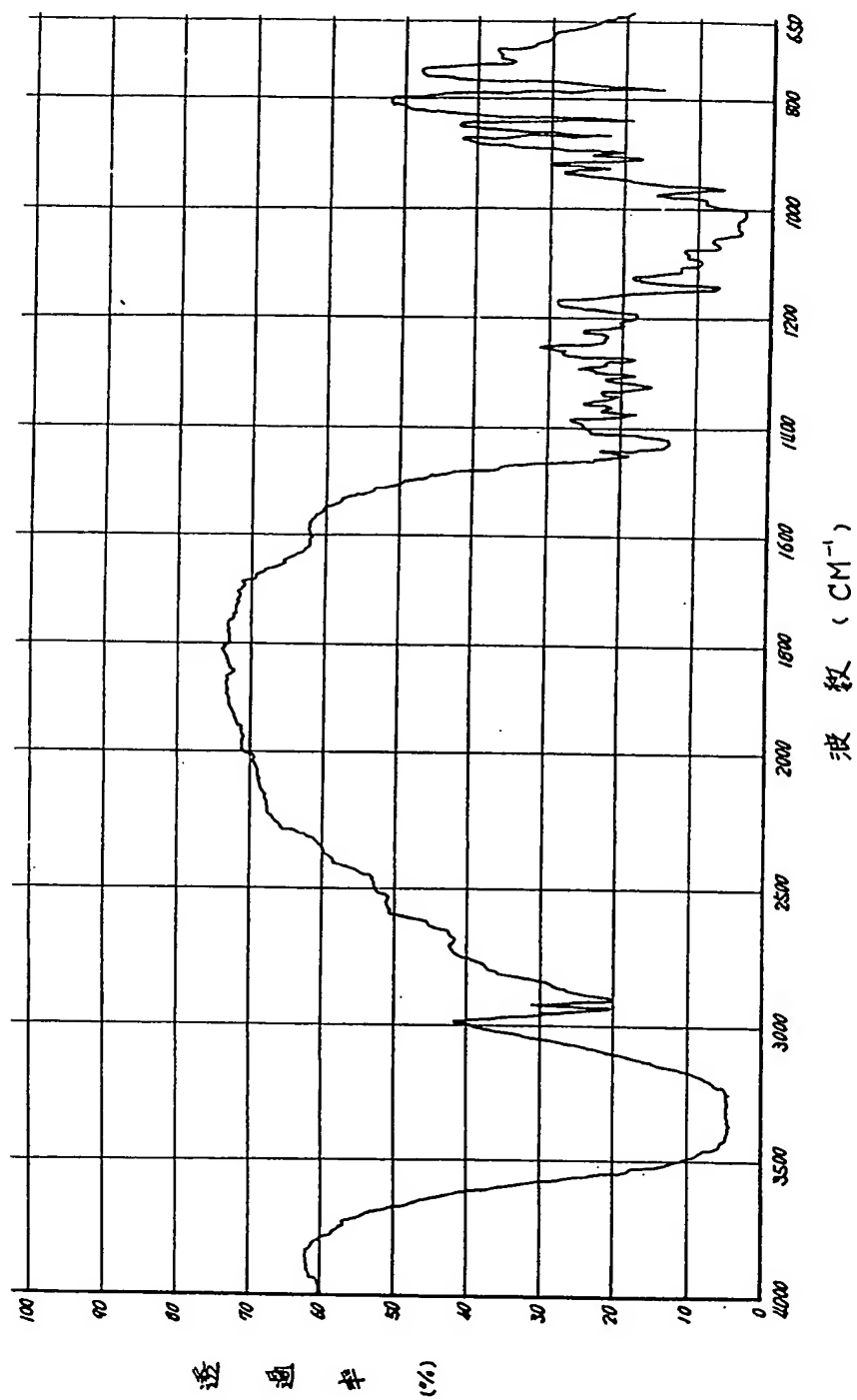
第3図



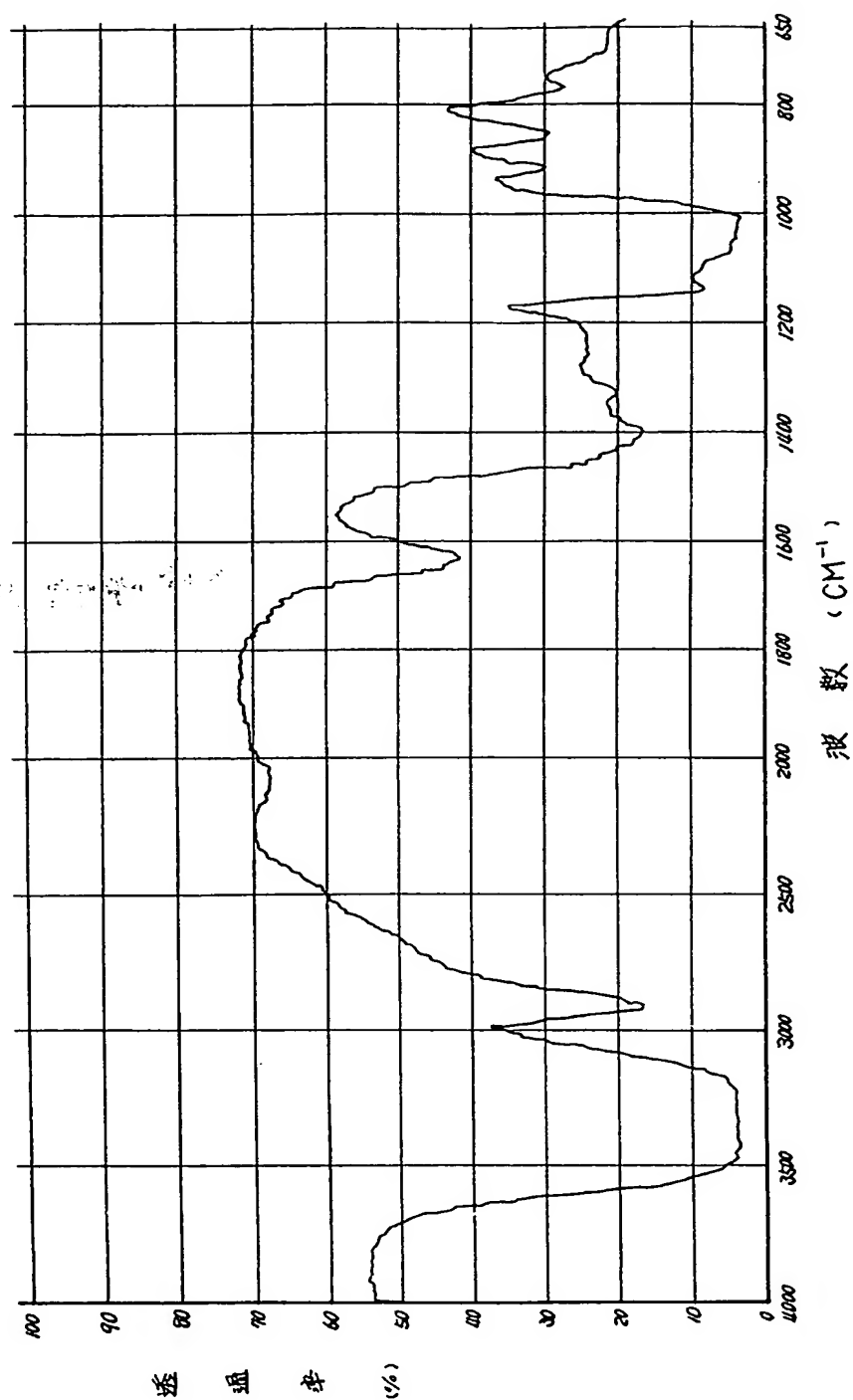
第4図



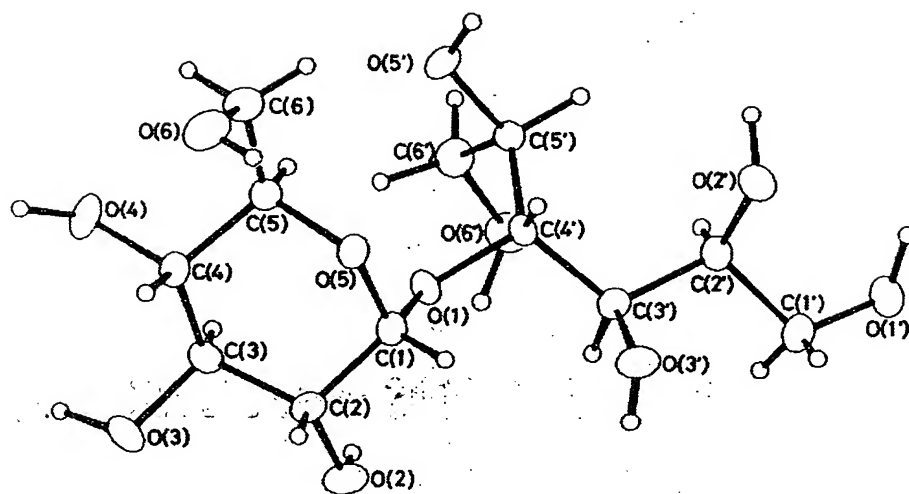
第1図



第2図



第 5 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.